

BEST AVAILABLE COPY

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

P.V. n° 29.587

Classification internationale : C 09 b // D 06 p



Colorants de dispersion de la série mono-azoïque, leurs procédés de fabrication et leurs applications. (Invention : Rudolf ALTERMATT et Curt MÜLLER.)

Société dite : SANDOZ S.A. résidant en Suisse.

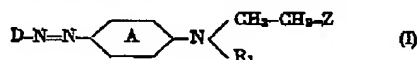
Demandé le 26 août 1965, à 16<sup>h</sup> 11<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 31 mai 1966.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 28 de 1966.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 28 août 1964, sous le n° 11.324/64, aux noms de MM. Rudolf ALTERMATT et Curt MÜLLER.)

La présente invention a pour objet de nouveaux colorants, pratiquement insolubles dans l'eau, répondant à la formule :

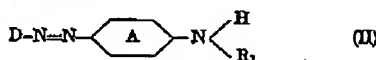


dans laquelle D représente le radical d'une composante de diazotation, surtout de la série benzénique, naphthalénique ou hétérocyclique;

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical d'hydrocarbure éventuellement substitué, en particulier un radical alcoylique de bas poids moléculaire éventuellement substitué; et

Z représente un radical 2- ou 4-pyridylique éventuellement substitué, et le noyau A peut porter d'autres substituants, tous les substituants étant des substituants non hydrosolubilisants.

Le procédé de fabrication de ces colorants consiste à faire réagir un colorant amino-azoïque répondant à la formule :



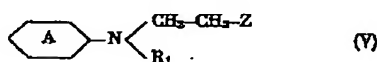
avec une vinylpyridine répondant à la formule :



ou à copuler le composé de diazonium d'une amine répondant à la formule :



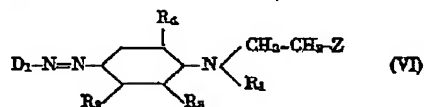
avec une composante de copulation répondant à la formule :



66 2191 0 73 484 8

Prix du fascicule : 2 francs

Des colorants particulièrement appréciés répondent à la formule :



dans laquelle D<sub>1</sub> représente un radical phénylique qui porte au moins un substituant tel qu'un atome de chlore ou de brome, un groupe cyané, nitré, alcoylsulfonylique, alcoylique ou dialcoylaminosulfonylique, un radical naphtylique, en particulier un radical nitronaphtylique, un radical 5-nitrothiazolyl-2 ou 5-alcoylsulfonylthiazolyl-2 ou un radical benzothiazolyl-2 portant éventuellement un groupe nitré, cyané, alcoylique, alcoylsulfonylique ou dialcoylaminosulfonylique en position 6; les radicaux alcoyliques comportant dans tous les groupes 1 ou 2 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique avec 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoylique, cyanalcoylique, acétoxyalcoylique ou propionyloxyalcoylique dont le radical alcoylique contient 1 à 4 atomes de carbone;

R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique, alcoylique ou alcoylcarbonylaminé avec 1 à 2 atomes de carbone dans les groupes alcoyliques; et

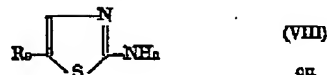
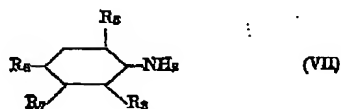
R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique ou alcoylique avec 1 à 2 atomes de carbone.

Parmi les principaux radicaux D<sub>1</sub>, il faut citer les radicaux phényliques qui renferment un groupe nitré en position 4 et qui portent un atome de chlore, de brome, un groupe cyané ou alcoylsulfonylique en position 2. Il faut signaler tout particulièrement les colorants formés à partir des compo-

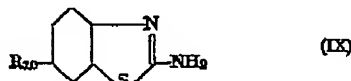
[L.445.371]

- 2 -

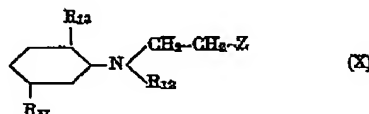
santes de diazotation qui répondent aux formules suivantes :



ou



et des composantes de copulation qui répondent à la formule :



dans lesquelles  $R_6$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupe cyané, nitré, alcoylique ou alcoylsulfonylique;

$R_7$  représente un groupe nitré, alcoylsulfonylique ou dialcoylaminosulfonylique;

$R_8$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe cyané;

$R_9$  représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe nitré ou alcoylsulfonylique;

$R_{10}$  représente un groupe nitré ou alcoylsulfonylique;

$R_{11}$  représente un groupe nitré, alcoylsulfonylique, dialcoylaminosulfonylique ou cyané;

$R_{12}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique ou alcoylcarbonylaminé;

$R_{13}$  représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique, cyanalcoylique ou alcoylcarbonylcoylique; et

$R_{14}$  représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique.

Les radicaux alcoyliques, alcoylsulfonyliques, alcoyliques, dialcoylaminosulfonyliques, alcoylcarbonylaminés, cyanalcoyliques et alcoylcarbonylcoyliques dont il vient d'être question renferment de préférence 1 à 4 atomes de carbone dans leurs groupes alcoyliques, et surtout 1 ou 2 atomes de carbone.

Les principaux substituants dans les formules (VII) à (X) sont les suivants :

$R_6$  : un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupe cyané, nitré ou alcoylsulfonylique avec 1 ou 2 atomes de carbone;

$R_8$  : un groupe nitré;

$R_7$  : un atome d'hydrogène;

$R_9$  : un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe alcoylsulfonylique avec 1 ou 2 atomes de carbone;

$R_{10}$  : un groupe nitré;

$R_{11}$  : un groupe nitré ou alcoylsulfonylique avec 1 ou 2 atomes de carbone;

$R_{12}$  : un atome d'hydrogène, un groupe méthylique, acétylaminé ou propionylaminé;

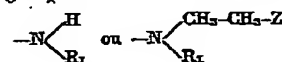
$R_{13}$  : un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique avec 1 ou 2 atomes de carbone, un groupe cyanéthylrique, acétoxyéthylrique ou propionyloxyéthylrique; et

$R_{14}$  : un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique avec 1 ou 2 atomes de carbone.

Parmi les amines de formule (IV) dont on fait réagir les composés diazoïques avec les composantes de copulation de formule (V) ou que l'on utilise pour la fabrication des colorants amino-azoïques de formule (II), on peut citer, par exemple, les produits suivants qui sont particulièrement appropriés :

1 - amino - 4 - méthoxy - benzène, 1 - amino - 4 - cyano - benzène, 1 - amino - 4 - nitro - benzène, 1 - amino - 2 - chloro - 4 - nitro - benzène, 1 - amino - 2 - cyano - 4 - nitro - benzène, 1 - amino - 4 - nitro - 2 - méthylsulfonyl - benzène, diméthylamide de l'acide 4 - amino - 3,5 - dichloro - benzène - 1 - sulfonique, diméthylamide de l'acide 4 - amino - benzène - 1 - sulfonique, 4 - amino - benzène - 1 - carboxamide, 4 - amino - benzène - 1 - carboxylate de méthyle, 1 - amino - 2 - cyano - 4 - méthylsulfonyl - benzène, 1 - amino - 2 - cyano - 5 - chloro - benzène, 1 - amino - 2,4 - dicyano - benzène, 1 - amino - 2,6 - dichloro - 4 - nitro - benzène, 1 - amino - 2,6 - dibromo - 4 - méthylsulfonyl - benzène, 1 - amino - 2,4 - dinitro - benzène, 1 - amino - 2,4 - dinitro - 6 - chloro - benzène, 1 - amino - 2,4 - dinitro - 6 - bromo - benzène, 1 - amino - 2 - cyano - 4 - nitro - 6 - chloro - benzène, 1 - amino - 2,4 - dinitro - 6 - cyano - benzène, 1 - amino - 2,4 - dinitro - 6 - méthylsulfonyl - benzène, 2 - amino - 5 - nitrothiazol, 2 - amino - 5 - cyano - thiazol, 2 - amino - 5 - méthylsulfonyl - thiazol, 2 - amino - 5 - éthoxy - carbonylthiazol, 2 - amino - 6 - nitro - benzothiazol, 2 - amino - 6 - méthylsulfonyl - benzothiazol ou 2 - amino - 4 - nitronaphtalène ou des amines de ces séries portant généralement comme substituants des atomes d'halogène ou des groupes alcoyliques, alcoyliques, cyanés, nitrés, alcoylsulfonyliques, carbamidiques, sulfamidiques ou d'esters carboxyliques.

Le noyau benzénique A dans les formules (II) et (V) peut porter un substituant non hydrosolubilisant quelconque en position ortho- et/ou méta par rapport au groupe :



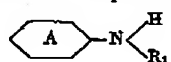
- 3 -

[1.445.871]

On peut se servir des produits suivants, par exemple, comme composantes de copulation pour la fabrication des colorants amino-azoïques de formule (II) : N - méthylamino - benzène, N - éthylamino - benzène, N - n - butylamino - benzène, N - (2' - cyano) - éthylamino - benzène, N - (2' - hydroxy) - éthylamino - benzène, N - (2' - acétoxy) - éthylamino - benzène, 1 - acétylamino - 3 - amino - benzène, 1 - acétylamino - 3 - (N - éthylamino) - benzène, 1 - propionylamino - 3 - amino - benzène, 1 - méthyl - 3 - (N - méthyl - amino) - benzène, 1 - méthyl - 3 - (N - éthylamino) - benzène, 1 - méthyl - 3 - (N - butylamino) - benzène, 1 - méthyl - 3 - (N - butylamino) - 4 - méthoxy - benzène, 1,4 - diméthoxy - 3 - (N - butylamino) - benzène ou 1 - méthyl - 2 - (N - butylamino) - benzène.

Les colorants amino-azoïques de formule (II), qui sont connus, réagissent avec une vinylpyridine de formule (III) selon des procédés décrits dans le J. Amer. Chem. Soc. 77, 4913, 5434 (1955), J. Amer. Chem. Soc. 78, 4127 (1956) ou J. prakt. Chemie (4), 419 (1956). Les vinylpyridines utilisées sont surtout la 2-vinylpyridine, la 4-vinylpyridine ou des 2- ou 4-vinylpyridines portant comme substituants des groupes alcoylliques de bas poids moléculaire, par exemple la 2-méthyl-6-vinylpyridine et la 5-éthyl-2-vinylpyridine. A la place de vinylpyridines, on peut aussi utiliser, par exemple, le 2 - vinylthiazol, le 2 - vinylbenzothiazol, le 4 - méthyl - 2 - vinylthiazol, le 4 - phényl - 2 - vinylthiazol, le 4 - méthyl - 2 - (α - méthylvinyl) - thiazol, le 2 - vinylbenzimidazol, le 2 - vinylbenzoxazol, le 2 - vinylimidazol, le 1 - méthyl - 2 - vinylimidazol, le 2 - méthyl - 4 - vinylthiazol, la 2 - propénylpyridine, la 4 - propénylpyridine, la 2 - propénylquinoléine, la 2 - propénylpyrimidine, la 4 - propényl - 2 - phényl - quinoléine ou la 2-vinylpyrazine.

Dans le second mode d'exécution du procédé, on fait réagir une des composantes de copulation qui est à la base des colorants amino-azoïques de formule (II), soit une amine répondant à la formule :



selon le mode décrit précédemment avec un composé de formule (III), puis on couple le produit de formule (V), ainsi obtenu selon la manière habituelle, par exemple en milieu acide, éventuellement tamponné, et sous réfrigération, par exemple entre 0 et 5 °C, avec un composé diazoïque provenant d'une amine de formule (IV).

On a avantage à procéder à la réaction avec une vinylpyridine de formule (III) en phase liquide. Très souvent, il est utile d'ajouter des acides gras saturés contenant 1 à 5 atomes de carbone, par exemple l'acide formique, acétique, propionique,

butyrique ou isobutyrique, des esters d'alcoyles comme l'acétate d'éthyle ou le propionate d'éthyle, des anhydrides, par exemple l'anhydride acétique ou propionique, des sels de métaux lourds comme le formiate ou l'acétate de cuivre, de zinc, de cobalt ou de nickel, des alcools mono- ou polyvalents, par exemple l'éthylène-glycol ou la glycérine, ou des phénols comme par exemple le phénol, le méta- ou para-crésol ou des mélanges de crésols, ou aussi de l'eau.

Lorsque les deux substances participant à la réaction sont liquides, on peut procéder à la réaction sans solvant en présence de 0,1 à 10 % environ de l'un des produits auxiliaires mentionnés précédemment ou utiliser conjointement un solvant ou un diluant. On peut prendre comme solvant d'assez grandes quantités des produits auxiliaires mentionnés précédemment, pour autant qu'ils soient liquides, ou d'autres liquides organiques indifférents, par exemple des hydrocarbures aromatiques qui peuvent porter des atomes d'halogène ou des groupes nitrés ou alcoylliques. Si les substances participant à la réaction sont solides, on a avantage tout particulièrement à ajouter un solvant. La réaction se déroule de préférence à des températures comprises entre 20 et 150 °C, surtout entre 50 et 130 °C. Si l'on utilise de l'acide acétique à 100 %, on a avantage à travailler entre 50 et 120 °C. La réaction est alors achevée en quelques heures.

Les colorants ainsi obtenus sont nouveaux. Ce sont des colorants de dispersion de valeur. On a tout particulièrement avantage à les transformer avant leur utilisation en préparations tinctoriales selon un mode connu. A cet effet, on les subdivise finement jusqu'à ce que la grandeur moyenne des particules soit de 0,01 à 10 μ, et surtout de 0,1 à 5 μ. Cette subdivision peut se faire en présence d'agents de dispersion ou de charges. Par exemple, le colorant, une fois séché, est broyé avec un agent de dispersion, le cas échéant en présence de charges, ou bien il est malaxé sous forme de pâte avec un agent de dispersion puis séché sous vide ou par pulvérisation. On peut se servir de ces préparations pour teindre en bain long ou court, pour foularder ou imprimer après leur avoir ajouté plus ou moins d'eau.

Lorsqu'on teint en bain long, on utilise généralement jusqu'à 50 g de colorant par litre, pour le foulardage, jusqu'à 150 g environ par litre, de préférence jusqu'à 100 g par litre, et pour l'impression, jusqu'à 150 g par kilogramme de pâte d'impression. Le rapport de bain peut varier largement, par exemple entre 1 : 3 et 1 : 100, de préférence entre 1 : 3 et 1 : 80.

Les colorants montent très bien à partir de suspensions aqueuses sur des articles à base de substances synthétiques ou semi-synthétiques de haut poids moléculaire. Ils conviennent tout particulière-

[L445.371]

— 4 —

ment à la teinture, au foulardage ou à l'impression de fibres, de filés ou de bourre, de tissus ou de tricots à base de polyesters, de 2 1/2-acétate de cellulose ou de triacétate de cellulose. On peut aussi s'en servir pour teindre des polyamides synthétiques, des polyoléfines, des produits de la polymérisation d'acrylonitrile et des composés vinyliques. On obtient des teintures particulièrement bonnes sur polyesters aromatiques linéaires qui sont généralement les produits de la polycondensation d'acide téréphthalique et de glycols, spécialement d'éthylène-glycol, et qui sont connus par exemple sous les marques déposées « Térylène », « Diolène », « Dacron » et « Tergal » ou de 1,4-bis - (hydroxyméthyl) - cyclohexane (« Kodel »).

On teint selon des procédés connus. La teinture des fibres de polyester peut se faire en présence de véhicules à des températures entre 80 et 125 °C ou en l'absence de véhicules à des températures entre 100 et 140 °C environ selon le procédé de teinture par épuisement. On peut aussi les foularder ou les imprimer avec des dispersions aqueuses des nouveaux colorants puis fixer l'imprégnation ainsi obtenue entre 140 et 280 °C, par exemple à l'aide de vapeur d'eau, d'air ou par contact avec une surface chauffée. Dans le domaine de température compris entre 180 et 220 °C, les colorants diffusent rapidement dans la fibre de polyester et ne subissent pas, même si l'action de ces températures élevées est prolongée. On évite ainsi l'encrassement ennuyeux des appareils de teinture. On teint de préférence le diacétate de cellulose entre 65 et 80 °C environ et le triacétate à des températures allant jusqu'à 115 °C. Le domaine de pH le plus favorable est compris entre 2 et 9 et surtout entre 4 et 8. Le pouvoir tinctorial des colorants sur diacétate de cellulose, triacétate ou fibres de polyester est excellent. Il n'est pratiquement pas influencé par le préfixage ou l'étirage des fibres de polyester.

Le plus souvent, on ajoute les agents de dispersion usuels qui sont de préférence anioniques ou non ionogènes et qui peuvent aussi être utilisés en mélange. Il suffit souvent de prendre 0,5 g d'agent de dispersion par litre de préparation tinctoriale; toutefois, on peut aussi en utiliser des quantités plus élevées, par exemple jusqu'à 3 g par litre environ. L'emploi de quantités supérieures à 5 g par litre ne s'accompagne généralement d'aucun avantage supplémentaire. Parmi les agents de dispersion anioniques connus qui entrent en ligne de compte pour ce procédé, on peut citer par exemple des produits de la condensation d'acides naphthalène-sulfoniques sur le formaldéhyde, en particulier des dinaphtyl - méthane - disulfonate, des esters d'acide snocinique sulfoné, l'huile pour rouge turc et des sels alcalins de sulfates d'alcools gras, par exemple le laurylsulfate de sodium ou le cétylsulfate de sodium, la lessive sulfatée ou ses sels alcalins, des

savons ou des sulfates alcalins de monoglycérides d'acides gras. On peut donner comme exemple d'agents de dispersion non ionogènes particulièrement adéquats des produits de la réaction de 3 à 40 molécules d'oxyde d'éthylène sur des alcoylphénols, des alcools gras ou des amines grasses et leurs sulfates neutres.

Lors du foulardage et de l'impression, on peut utiliser les épaississants habituels, par exemple des produits naturels modifiés ou non comme des alginate, la gomme anglaise, la gomme arabique, la gomme cristalline, la caroube, la gomme adragante, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxyéthylcellulose, l'amidon, ou des produits synthétiques comme des amides polyacryliques ou des alcools polyvinyliques.

Les teintures obtenues sont extraordinairement solides; elles sont, par exemple, remarquablement solides au thermofixage, à la sublimation, au plissage, aux gaz de combustion, à la surteinture, au nettoyage à sec, aux produits d'essimage, au chlore et au mouillage, par exemple à l'eau, au lavage et à la sueur. La rongeabilité et la réserve de la laine et du coton sont bonnes. La solidité à la lumière est remarquable, même en teintes claires, de sorte que les nouveaux colorants se prêtent très bien à la réalisation de teintes mode pastel. Certains d'entre eux résistent à la réduction et au débonnillage à des températures jusqu'à 220 °C au moins et particulièrement entre 80 et 140 °C. Cette résistance n'est influencée défavorablement ni par le rapport de bain ni par la présence d'accélérateurs de teinture. En raison de leur stabilité, ces nouveaux colorants en mélange avec des colorants réactifs substantifs, conviennent aussi particulièrement bien à la teinture en un bain de tissus mixtes polyester/coton.

Dans les exemples suivants, les parties et les pourcentages s'entendent en poids et les températures en degrés centigrades.

*Exemple 1.* — On agite pendant 6 heures à 110° un mélange de 23,4 parties de 4-vinylpyridine, 24,2 parties de N-éthyl-aminobenzène et 12 parties d'acide acétique à 100 %. Ensuite, on élimine l'acide acétique, la 4-vinylpyridine en excès et le N-éthyl-aminobenzène encore éventuellement présent par distillation à 70° et sous une pression de 15 mm Hg. le N - éthyl - N - [2' - (4'' - pyridyl) - éthyl] - amino - benzène ainsi obtenu est suffisamment pur pour la fabrication du colorant.

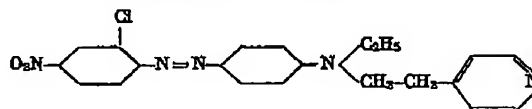
Dans l'intervalle, on prépare une solution de composé diazoïque de la façon suivante : on agite pendant 3 heures à la température ambiante 17,2 parties de 1 - amino - 2 - chloro - 4 - nitro - benzène dans un mélange de 60 parties d'eau et 40 parties d'acide chlorhydrique concentré. On refroidit cette suspension par addition de glace, puis on diazote entre 0 et 5° pendant 2 heures en ajoutant une solution de 6,9 parties de nitrite de sodium dans 100

— 5 —

[1.445.371]

parties d'eau. On agite encore 15 minutes, on ajoute 10 parties d'acide aminosulfonique à la solution obtenue puis on la filtre. On ajoute à la solution limpide de sel de diazonium une solution de 22,6 parties de N-éthyl-N-[2'-(4''-pyridyl)-éthyl]-aminobenzène dans 50 parties d'acide acétique gla-

cial, puis on achève la copulation en milieu acide par addition d'acétate de sodium jusqu'à un pH de 4. On essore le colorant, on le neutralise par lavage avec de l'eau et on le sèche. Après recristallisation dans l'éthanol, il fond vers 117°. Il répond à la formule :



et teint les fibres de polyester en tons rouges doués de bonnes solidités.

Pour la préparation du colorant il n'est pas indispensable d'isoler le N-éthyl-N-[2'-(4''-pyridyl)-éthyl]-aminobenzène.

#### Prescription d'application.

On broie pendant 48 heures dans un moulin à billes 7 parties du colorant obtenu selon les données ci-dessus avec 4 parties de dinaphtyl-méthane-disulfonate de sodium, 4 parties de cétylsulfate de sodium et 5 parties de sulfate de sodium anhydre jusqu'à obtention d'une poudre fine. On disperse 2 parties de cette préparation tinctoriale dans 3 000 parties d'eau qui contiennent 3 parties d'une solution à 30 % d'une huile de ricin hautement sulfonée et 20 parties d'une émulsion aqueuse d'un benzène chloré. Entre 20 et 25°, on introduit 100 parties d'un tissu de fibres de polyester de marque déposée « Dacron » dans le bain, on monte en 30 minutes environ à 95-100° et on teint 1 heure à cette température. On sort le tissu du bain, on le lave, on le savonne 15 minutes à 70° avec une solution à 0,1 % d'un éther alcoylphénylpolglycolique, on le lave à nouveau et on le sèche. On obtient une teinture d'un rouge rubis possédant de bonnes solidités. Si l'on teint dans un appareil de teinture à haute température entre 120 et 130°, on peut renoncer à l'emploi d'un véhiculeur.

**Exemple 2.** — On diazote 13,8 parties de 1-amino-4-nitrobenzène dans un mélange de 60 parties d'eau, 40 parties d'acide chlorhydrique concentré et 100 parties de glace entre 0 et 5° en ajoutant 25 parties d'une solution 4N de nitrite de sodium. On agite le tout encore 15 minutes, on y ajoute 5 parties d'acide aminosulfonique et on filtre. On ajoute au filtrat une solution de 25,5 parties de 1-acétyl-amino-3-[2'-(4''-pyridyl)-éthyl]-aminobenzène dans 100 parties d'acide chlorhydrique à 15 % et on achève la copulation en milieu acide par addition d'acétate de sodium jusqu'à un pH de 2. On essore le colorant obtenu, on le lave pour éliminer l'acide et on le sèche. Après recristallisation dans un mélange d'alcool et de dioxane, il fond vers 225,5°. Il teint les fibres de polyester en nuances jaune-rouge possédant de bonnes solidités.

**Exemple 3.** — On ajoute 6,9 parties de nitrite de

sodium sous forme de poudre à 120 parties d'acide sulfurique concentré tout en agitant vigoureusement entre 60 et 70°. On agite encore le tout 10 minutes à 60°, on refroidit à 10° et on ajoute entre 10 et 20°, 100 parties d'acide acétique glacé, puis 16,3 parties de 1-amino-2-cyano-4-nitrobenzène et 100 parties d'acide acétique glacé. On agite encore 2 heures, puis on verse la solution de sel de diazonium obtenue sur 300 parties de glace pilée. On élimine le nitrite de sodium en excès avec de l'acide aminosulfonique. On filtre avant d'ajouter entre 0 et 5° une solution de 25,1 parties de N-2-cyanéthyl-N-[2'-(4''-pyridyl)-éthyl]-aminobenzène dans 100 parties d'acide acétique glacé. On ajoute ensuite de l'acétate de sodium jusqu'à un pH de 2,5.

On essore le colorant obtenu, on le lave pour éliminer l'acide et on le sèche. Après recristallisation dans le chlorobenzène, il fond vers 191°. Il teint le diacétate de cellulose, le triacétate de cellulose et les fibres de polyester en tons brun-rouge solides.

**Exemple 4.** — Si l'on ajoute au sel de diazonium obtenu selon les données de l'exemple 3, 25,1 parties de N-2-cyanéthyl-N-[2'-(2''-pyridyl)éthyl]-aminobenzène en solution dans 100 parties d'acide acétique glacé, on obtient un colorant qui fond vers 169° après recristallisation dans du n-butanol. Il donne sur fibres de polyester des teintures rouges possédant de bonnes solidités.

**Exemple 5.** — On diazote 13,8 parties de 1-amino-4-nitrobenzène dans un mélange de 60 parties d'eau, 40 parties d'acide chlorhydrique concentré et 100 parties de glace entre 0 et 5° en ajoutant lentement 25 parties d'une solution 4N de nitrite de sodium. Pour éliminer le nitrite en excès, on ajoute 5 parties d'acide aminosulfonique, puis on verse la solution de sel de diazonium dans une solution de 22,6 parties de N-éthyl-N-[2'-(4''-pyridyl)-éthyl]-aminobenzène dans 300 parties d'une solution à 40 % d'acide acétique. On essore le colorant obtenu, on le lave pour éliminer l'acide et on le sèche. Après recristallisation dans un mélange d'alcool et de dioxane, il fond vers 177°. Il donne sur acétate des teintes écarlates possédant une bonne solidité à la lumière.

On peut obtenir le même colorant en procédant

[1.445.371]

— 6 —

comme suit : on ajoute 48 parties de 4-vinylpyridine à une solution de 24,2 parties de 4-nitro-4'-éthylamino - 1,1' - azobenzène dans 78 parties d'acide acétique glacial, 390 parties de méthanol et 95 parties d'acétone à 50°. Après une heure à cette température, on chauffe le mélange pendant 6 heures à 90°. On le laisse refroidir et on isole par filtration le colorant précipité.

Le tableau suivant renferme d'autres colorants qui répondent à la formule (VI).

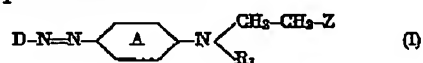
(Voir tableaux pages 7, 8 et 9)

## RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° A titre de produits industriels nouveaux :

a. Les colorants, pratiquement insolubles dans l'eau, répondant à la formule :

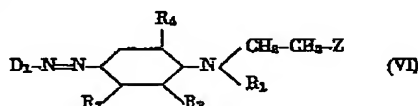


dans laquelle D représente le radical d'une composante de diazotation, surtout de la série benzénique, naphthalénique ou hétérocyclique;

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène ou un radical d'hydrocarbure éventuellement substitué, en particulier un radical alcoylique de bas poids moléculaire éventuellement substitué; et

Z représente un radical 2- ou 4-pyridylique éventuellement substitué, et le noyau A peut porter d'autres substituants, tous les substituants étant des substituants non hydrosolubilisants;

b. En particulier, les colorants répondant à la formule :



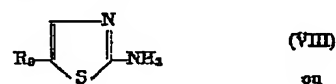
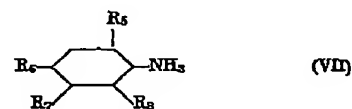
dans laquelle D<sub>1</sub> représente un radical phénylique qui porte au moins un substituant tel qu'un atome de chlore ou de brome, un groupe cyané, nitré, alcoylsulfonylique, alcoylique ou dialcoylaminosulfonylique, un radical naphtylique, en particulier un radical nitronaphtylique, un radical 5-nitrothiazolyl-2 ou 5 - acoyl - sulfonyl - thiazolyl - 2 ou un radical benzothiazolyl-2 portant éventuellement un groupe nitré, cyané, alcoylique, alcoylsulfonylique ou dialcoylaminosulfonylique en position 6, les radicaux alcoyliques comportant dans tous les groupes 1 ou 2 atomes de carbone;

R<sub>1</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique avec 1 à 4 atomes de carbone ou un groupe hydroxyalcoylique, cyanalcoylique, acétoxyalcoylique ou propionyloxyalcoylique dont le radical alcoylique contient 1 à 4 atomes de carbone;

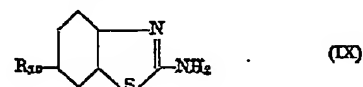
R<sub>2</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique, alcoylique ou alcoylcarbonylaminé avec 1 ou 2 atomes de carbone dans les groupes alcoyliques; et

R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique ou alcoylique avec 1 ou 2 atomes de carbone;

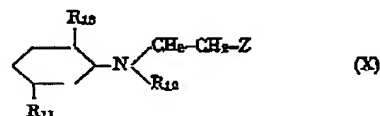
c. En particulier les colorants formés à partir des composantes de diazotation qui répondent aux formules suivantes :



ou



et des composantes de copulation qui répondent à la formule :



dans lesquelles R<sub>5</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome, un groupe cyané, nitré, alcoylique ou alcoylsulfonylique;

R<sub>6</sub> représente un groupe nitré, alcoylsulfonylique ou dialcoylaminosulfonylique;

R<sub>7</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe cyané;

R<sub>8</sub> représente un atome d'hydrogène, de chlore, de brome ou un groupe nitré ou alcoylsulfonylique;

R<sub>9</sub> représente un groupe nitré ou alcoylsulfonylique;

R<sub>10</sub> représente un groupe nitré, alcoylsulfonylique, dialcoylaminosulfonylique ou cyané;

R<sub>11</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique ou alcoylcarbonylaminé;

R<sub>12</sub> représente un atome d'hydrogène, un groupe alcoylique, cyanalcoylique ou alcoylcarbonyloxyalcoylique; et

R<sub>13</sub> représente un atome d'hydrogène ou un groupe alcoylique;

d. La bourre, les fibres et filés, les tissus ou tricots à base de polyesters spécialement de polyesters aromatiques linéaires, de 2 1/2-acétate ou de triacétate de cellulose, de polyamides synthétiques, de polyoléfines, de produits de la polymérisation

- 7 -

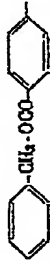
[1.445.371]

TABLEAU

Numéro de l'exem- ple	D <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	Z	Noms sur fibres de polyester
6	4-nitrophénylo.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	2-pyridyle.	Rouge.
7	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	4-pyridyle.	Rouge.
8	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	H	Idem.	Écarlate.
9	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	H	Idem.	Orange rougeâtre.
10	Idem.....	H	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	2-pyridyle.	Rouge.
11	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	H	H	H	Idem.	Rubis.
12	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	H	4-pyridyle.	Rouge.
13	Idem.....	-CH <sub>3</sub>	H	H	H	Idem.	Orange rougeâtre.
14	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	H	Idem.	Rouge.
15	Idem.....	H	H	-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	2-pyridyle.	Écarlate.
16	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OCOCH <sub>3</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rubis.
17	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	H	H	H	4-pyridyle.	Violetta.
18	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rouge.
19	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rubis.
20	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	2-pyridyle.	Violetta.
21	Idem.....	H	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rouge.
22	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rubis.
23	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN	H	-CH <sub>3</sub>	H	2-pyridyle.	Violetta.
24	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Rouge.
25	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	4-pyridyle.	Rubis.
26	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	2-pyridyle.	Bleu rougeâtre.
27	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
28	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Violetta.
29	Idem.....	H	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
30	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
31	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
32	Idem.....	H	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
33	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
34	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
35	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.
36	Idem.....	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	Idem.	Bleu.

[1.445.371]



— 8 —

Número do Exemplar	D <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	3	Número auxiliary do polímero
37	2-methoxy-4-nitrophenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	4-pyridyl	Écarlate.
38	6-methylsulfonyl-benzothiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN		H	H	H	Idem.	Rouge.
39	6-dimethylaminosulfonyl-benzothiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Blanc.
40	6-nitro-benzothiazolyl-2...	H		-NH-CO-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H	Idem.	Écarlate.
41	2,5-dicyano-phenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Écarlate.
42	5-chloro-2-cyano-phenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rubia.
43	5-methylsulfonyl-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rubia.
44	2,4-dinitrophenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rubia.
45	4-nitro-phenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Rouge.
46	2-bromo-4-nitrophenyl...	H		-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rouge.
47	4-nitrophenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Blanc.
48	2-cyano-4-nitrophenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	2-pyridyl	Rouge.
49	5-nitro-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
50	6-methylsulfonyl-benzothiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	4-pyridyl	Blanc.
51	5-nitro-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Blanc.
52	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	2-pyridyl	Blanc.
53	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
54	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> CN		H	H	H	Idem.	Violetto.
55	Idem.	H		-NH-CO-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
56	Idem.	-CH <sub>3</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	4-pyridyl	Blanc.
57	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Blanc.
58	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
59	5-cyano-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rouge.
60	4-methyl-5-nitro-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Violetto.
61	5-nitro-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OH		H	H	H	Idem.	Rouge-violet.
62	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> OOCOC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rouge.
63	5-cyano-4-methyl-thiazolyl-2...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Rouge.
64	4-nitrophenyl...	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
65	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-CH <sub>3</sub>	H	H	Idem.	Blanc.
66	Idem.	-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		H	H	H	Idem.	Violetto.
67		-C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>		-NH-CHO	H	H	2-pyridyl	Écarlate.



- 9 -

[1.445.371]

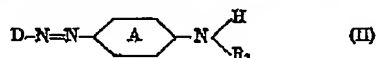
Número de Examen- pla	D <sub>1</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	2	Número sur fibres de polyester
68	$C_6H_5-OCO-$ 	$-C_6H_5$					2-pyridyle.	Écarlate.
69	2-cyano-4-nitrophenyle	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rouge.
70	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rouge.
71	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rubia.
72	2-chloro-4-nitrophenyle	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rouge.
73	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					4-pyridyle.	Rouge.
74	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rouge.
75	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Rubia.
76	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Violetta.
77	Idem.	$-C_6H_4COOCH_3$					Idem.	Bleu.
78	Idem.	$-C_6H_4CO-CH_2-COCH_3$					Idem.	Rouge.
79	Idem.	$-C_6H_4-O-C_6H_4-CN$					2-pyridyle.	Rubia.
80	Idem.	$-C_6H_4-O-CO-NH-$ 					Idem.	Rouge.
81	2-methylsulfonyl-4-nitrophenyle	H	$-NH-SO_2-CH_3$				Idem.	Rubia.
82	Idem.	H	$-NH-COO-CH_3$				Idem.	Rubia.
83	Idem.	H	$-NH-COO-C_6H_5$				Idem.	Rubia.
84	Idem.	H	$-NH-CO-CH_2-CH_2Cl$				Idem.	Rubia.
85	Idem.	H	$-NH-CO-CH_2OH$				Idem.	Rubia.
86	2-bromo-4,6-dinitrophenyle	H	$-NH-SO_2-CH_3$				Idem.	Bleu.
87	Idem.	H	$-NH-SO_2-CH_3$				4-pyridyle.	Bleu.
88	Idem.	H	$-NH-CO-C_6H_5$				Idem.	Bleu.
89	Idem.	H	$-NH-COO-CH_3$				Idem.	Bleu.
90	Idem.	H	$-NH-COO-CH_3$				Idem.	Bleu.
91	4-nitrophenyle	$-C_6H_5$	$-NH-COOH$				Idem.	Rouge.
92	Idem.	$-C_6H_5$	$-NH-COOH$				2-pyridyle.	Rubia.
93	5-nitrothiazyl 3,	$-C_6H_4-OSO_2-CH_3$					Idem.	Violetta.
94	Idem.	$-C_6H_4-OCO-CH_3$					Idem.	Rubia.
95	6-methylsulfonylbenzothiazyl 2,	$-C_6H_4-OCO-CH_2-CN$					Idem.	Écarlate.
96	4-nitrophenyle	$-C_6H_4CO-CH_2-OH$					Idem.	Écarlate.
97	Idem.	$-C_6H_4-OCO-CH_2-Cl$					Idem.	Écarlate.

[1.445.371]

— 10 —

d'acrylonitrile et de composés vinyliques teints foulardés ou imprimés au moyen des colorants spécifiés sous  $\alpha$ ,  $b$  et  $c$ .

2° Un procédé de fabrication des colorants spécifiés sous 1°  $\alpha$ ,  $b$  et  $c$ , qui consiste à faire réagir un colorant amino-azoïque répondant à la formule :



avec une vinyldiridine répondant à la formule :



3° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 2°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

$\alpha$  On effectue la réaction en phase liquide en présence d'acides gras saturés contenant 1 à 5 atomes de carbone, par exemple l'acide formique, acétique, propionique, butyrique ou isobutyrique, d'esters d'alcoyle comme l'acétate d'éthyle ou le propionate d'éthyle, d'anhydrides par exemple l'anhydride acétique ou propionique, de sels de métaux lourds comme le formiate ou l'acétate de cuivre, de zinc, de cobalt ou de nickel, d'alcools mono- ou polyvalents, par exemple l'éthylène-glycol ou la glycérine ou de phénols comme le phénol, le méta- ou para-crésol ou des mélanges de crésols, ou aussi d'eau;

$b$  On effectue la réaction avec ou sans solvants;

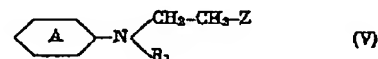
$c$  On effectue la réaction à des températures comprises entre 20 et 150 °C, surtout entre 50 et 130 °C.

4° Un second procédé de fabrication des colo-

rants spécifiés sous 1°  $\alpha$ ,  $b$  et  $c$  qui consiste à copuliser le composé de diazonium d'une amine répondant à la formule :



avec une composante de copulation répondant à la formule :



5° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 4°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

$a$  On effectue la copulation en milieu acide, éventuellement tamponné;

$b$  On effectue la copulation sous réfrigération, par exemple entre 0 et 5 °C.

6° L'application des colorants spécifiés sous 1°  $\alpha$ ,  $b$  et  $c$  à la teinture, au foulardage ou à l'impression de fibres, de fils ou de bourre, de tissus ou de tricots à base de polyester, de 2 1/2-acétate de cellulose ou de triacétate de cellulose, également à la teinture de polyamides synthétiques, de polyoléfinnes, de produits de polymérisation d'acrylonitrile et de composés vinyliques.

7° Les applications industrielles des matières teintées spécifiées sous 1°  $d$ .

Société dite : SANDOZ S.A.

Par procuration :

J. CASAKOVA (Cabinet ARMENTAUX Jeune)

Pour la vente des brevets, s'adresser à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention, Paris (15°).

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**